



Titel / Titre / Title Weitergabe von Ozonreferenzwerten und die Querempfindlichkeit auf Wasserdampf	Bericht / Rapport / Report 2008-232-648-R1
Verfasser / Auteur(s) / Author(s) D. Schwaller	Datum / Date 23. Februar 2012
Empfänger / Destinataires / Adressees Intranet	Beilage(n) / Annexe(s) / Enclosure(s)
Zusammenfassung / Résumé / Summary <p>Mit einem Kalibrierzertifikat des METAS für Ozonanalytoren hat man Gewähr, dass das Messmittel auf nationale Normale rückverfolgbar ist. Damit ist jedoch nicht sichergestellt, dass die Weitergabe der Referenzwerte im Feld problemlos vonstatten geht.</p> <p>In diesem Bericht wird auf wichtige zu beachtende Punkte aus der Sicht des Labors Gasanalytik hingewiesen. Es können jedoch keine pauschal gültigen Empfehlungen abgegeben werden, da viele unterschiedlich konstruierte Ozonkalibratoren und -analytoren eingesetzt werden und entsprechend behandelt werden müssen. Zu beachtende Punkte zur Vermeidung von falschen Justierungen, Kalibrierungen und schliesslich Messungen im Feld sind:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Die Querempfindlichkeit der Ozonkalibratoren auf Wasserdampf • Wirkung belegter Partikelfilter als unerwünschte "Ozonscrubber" • Unterschiedliche Werteausgaben des kalibrierten Digitalteils und des Analogausgangs • Die Bedeutung einer genügenden Konditionierung der Geräte und Leitungen • Das Abwarten der Stabilisationszeiten nach dem Gerätestart • Der Einfluss der Qualität der Null-Luftquelle • Korrekte Anwendung der Begriffe Kalibrieren, Justieren und Eichen • Je nach Gerätekombination muss darauf geachtet werden, dass nicht zwei verschiedene Null-Luftquellen miteinander verglichen werden. • Druckdifferenzen zwischen der Nullgasleitung und der Messleitung sind zu vermeiden. • Temperaturdrift der Geräte bei Ortswechsel ist zu beachten. <p>Nur durch die korrekte Handhabung der Geräte sowie korrekte Anwendung der weitergegebenen Referenzwerte mit Berücksichtigung der Temperatur- bzw. Druckverhältnisse ist eine korrekte Weitergabe der Referenzwerte im Feld möglich.</p> <p>Bei Fragen beraten Sie die Fachleute des Labors Gasanalytik gerne.</p>	
Sektion, Bereich / Section, Ressort / Section, Field Analytische Chemie	Unterschrift Sektions- oder Bereichsleiter / Signature du chef de section ou de ressort / Signature head of section or field sig. Hanspeter Andres
<p>Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor. Es ist ohne schriftliche Bewilligung nicht gestattet, den Bericht zu kopieren oder zu vervielfältigen, Dritten zur Verfügung zu stellen oder zu Werbezwecken zu verwenden. Zuwiderhandlungen können zivil- und strafrechtlich geahndet werden.</p> <p><i>Nous nous réservons tous les droits sur ce rapport. Il n'est permis ni de le copier, ni de le reproduire, ni de le mettre à disposition à des tierces personnes, ni de l'utiliser à des fins publicitaires sans notre autorisation écrite. Toute infraction sera poursuivie par voie civile et pénale.</i></p> <p>For this report we reserve us all rights. It is forbidden without a written permission to copy or to duplicate this report, to leave it to third parties or to use it for public relation. Violations may be persued under civil and penal law.</p>	

Weitergabe von Ozonreferenzwerten und die Querempfindlichkeit auf Wasserdampf

1 Kalibratoren und Analysatoren

1.1 Weitergabe von Ozonreferenzwerten

Die UV-Photometrie gemäss Norm ISO 13964:1998 und ihre Umsetzung in Geräte nach SN EN 14625:2005-8 hat sich als stabile kalibrierbare Messmethode etabliert. Die Weitergabe der Referenzwerte für den Stoffmengenanteil von Ozon erfolgt durch das nationale Normal SRP14 des METAS. Hierdurch ist die Rückverfolgbarkeit der Messresultate auf die Referenzwerte des internationalen Einheitensystems SI sichergestellt.

Bei der Berechnung der Ozonkonzentration gehen die Gastemperatur sowie der Zellendruck als wichtige Einflussgrössen ein. Aus diesem Grund ist eine Justierung und Kalibrierung dieser Einflussgrössen wesentlich. Eine weitere Dienstleistung, die Justierung des Ozonanalytators, wird durch das METAS ebenfalls angeboten.

Der Ozongenerator dient nur als Ozon-Quelle und ist aufgrund seiner ungenügenden Stabilität und Drift nicht als Referenz geeignet. Aus diesem Grunde ist der Generator in der Regel nie alleine Gegenstand einer Kalibrierung beim METAS.

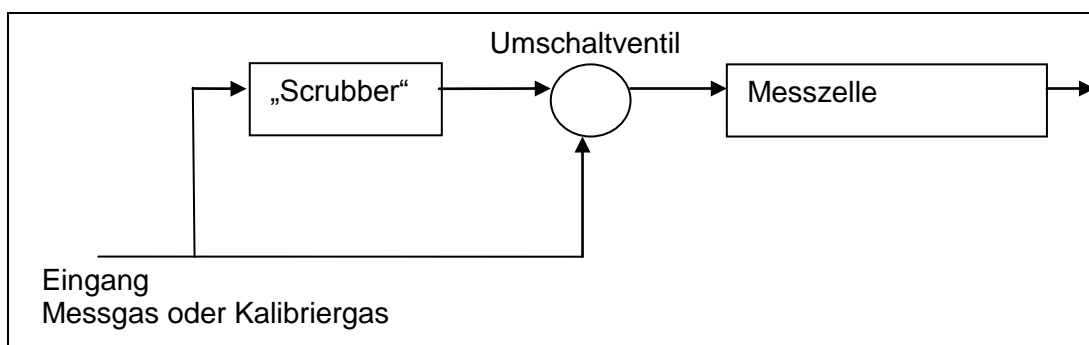
1.2 1- und 2-Zellengeräte

Eine qualitative Beurteilung der zahlreichen Gerätevarianten ist kaum möglich. Tatsache ist, dass sich bei allen bekannten Versionen (Einzellengeräte: mit kurzen, langen oder gefalteten Zellen, Zweizellengeräte) zufrieden stellende Stabilitäten und Ansprechzeiten realisieren lassen.

1.3 Null-Punkt Erzeugung

Hier gibt es zwei unterschiedliche Aufbauprinzipien von Ozonanalysatoren, deren Wahl unbedingt zu beachtende Punkte bei der Weitergabe der Referenzwerte im Feld durch die Ozonkalibratoren oder Transfornormale bewirken kann.

Referenzluftstrom aus dem Messgas / Kalibriergas



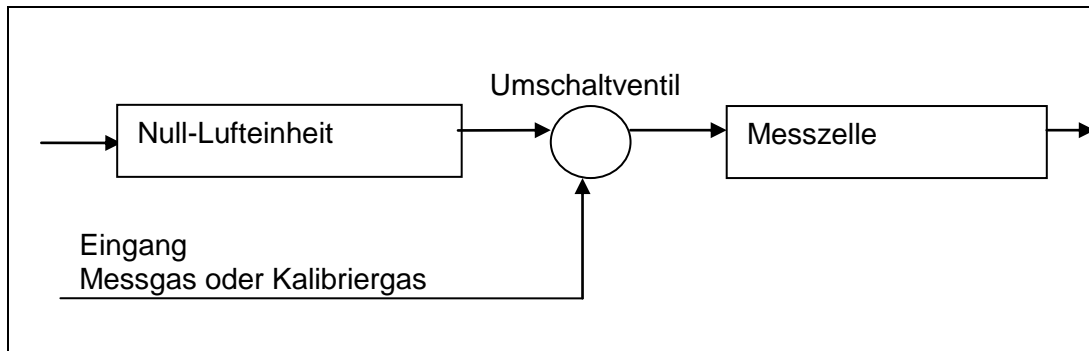
Als „Scrubber“ werden Manganmetallfilter unterschiedlicher Grösse und Qualität oder thermische Konverter eingesetzt. Man spricht auch von Referenzluftstrom.

Der Referenzluftstrom wird sowohl bei Aufgabe von Messgas oder Kalibriergas auf den „Scrubber“ direkt aus diesen Gasen generiert. Verunreinigungen wie Partikel, Spurengase oder Feuchtigkeit sind somit in beiden Messgasen (Null und Ozon) identisch. Als Signaldifferenz wird idealerweise einzig das Ozon gemessen.

Es gilt jedoch zu beachten, dass je nach Art und Grösse ein „Scrubber“ ein Feuchtigkeitsdepot bilden kann. Bei verändertem Feuchtigkeitsgehalt des Messgases kann es zu unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten des Nullgases kommen. Als Signaldifferenz wird neben

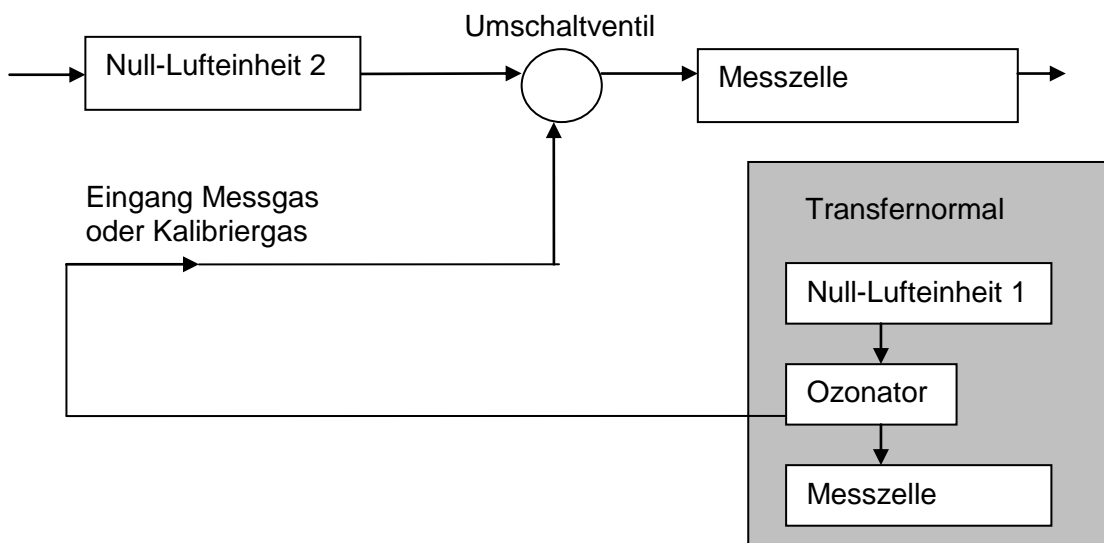
dem Ozon auch die Feuchtigkeit detektiert, sofern das Gerät eine Feuchtigkeits-Querempfindlichkeit aufweist. Siehe hierzu Kapitel 2.

Referenzluftstrom aus Null-Luftquelle



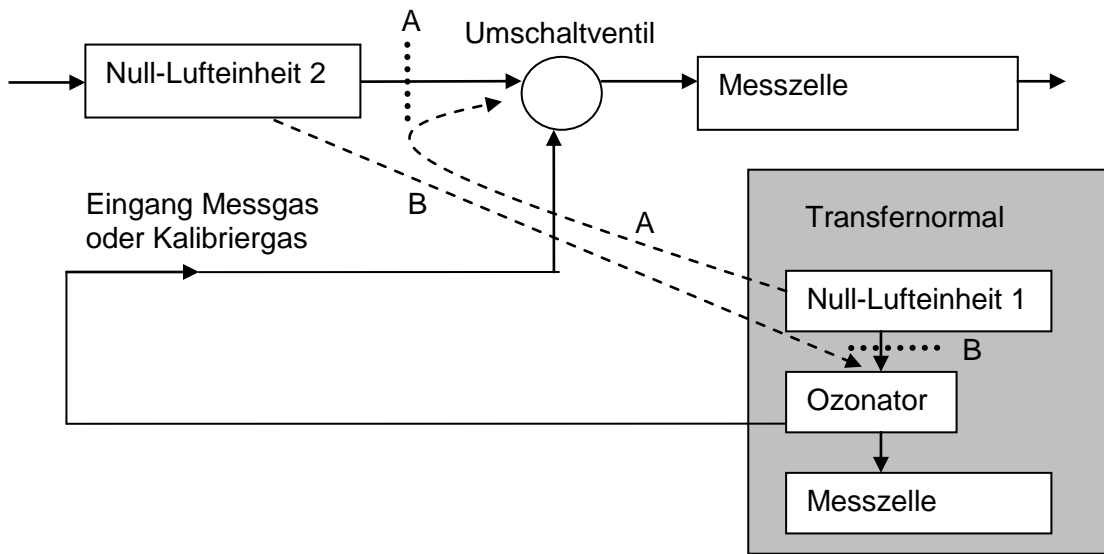
Werden Ozonkalibratoren als Feldmessgeräte eingesetzt, ist es wichtig, bei der Justierung und Kalibrierung dieselbe Null-Luft Einheit zu verwenden.

Nicht korrekte Kalibrierung und Justierung:



In dieser Grafik ist dargestellt, wie die Kalibrierung und Justierung fehlerhaft durchgeführt wird. Neben der gewollten Ozonkonzentration werden zusätzlich noch zwei Null-Lufteinheiten (1 und 2) miteinander verglichen. Abweichungen in der Qualität der Null-Luftquellen gehen direkt in die Messung und somit Kalibrierung oder Justierung ein.

Korrekte Kalibrierung und Justierung:

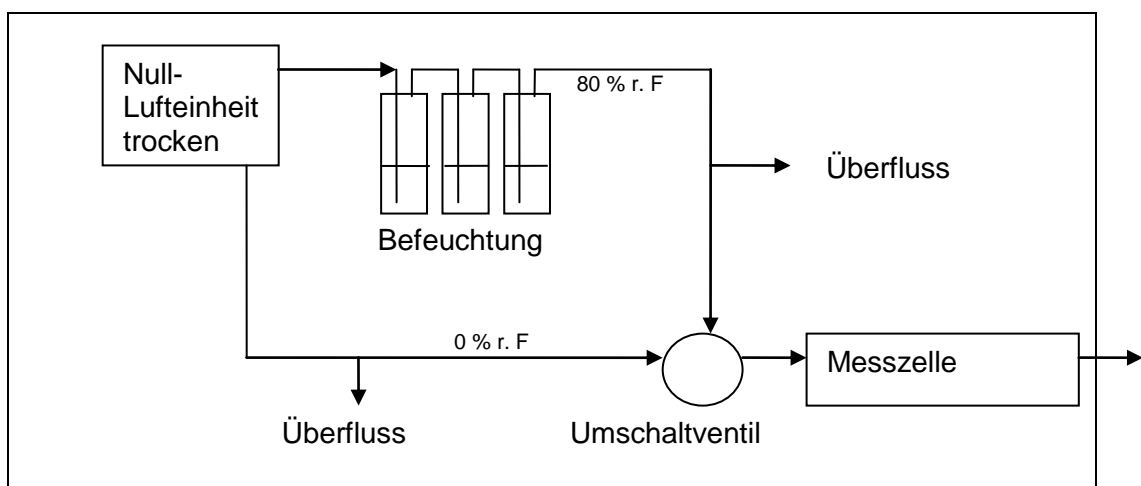


In obiger Grafik sind die beiden korrekten Anwendungsmöglichkeiten bei der Justierung und Kalibrierung mit zwei unterschiedlichen Null-Luft Einheiten gezeigt. Entweder wird die Null-Luft der Ozon-erzeugenden Referenz als Nullgas eingespiessen (A) oder die Null-Luft der Null-Lufteinheit 2 zur Erzeugung des Ozons in der Referenz (B) verwendet. In beiden Fällen wird dieselbe Null-Lufteinheit benutzt und gemessen.

Für die Null-Lufteinheiten gelten die gleichen Bemerkungen wie bei den „Scrubbern“. Auch hier gibt es zahlreiche Konstruktionen. Je nach Null-Lufteinheit wird die Luft noch zusätzlich entfeuchtet. Die Rückhalteeffizienz der Null-Lufteinheiten wurde im METAS untersucht und ist im Metas-Bericht 2007_230_608 [2] zusammengefasst.

2 Wasserdampf-Querempfindlichkeit [1]

2.1 Experimenteller Aufbau



Der oben gezeigte Aufbau mit einer abwechselnden Messung von Null-Luft mit 0 % relativer Luftfeuchte (r.F.) und 80 % r.F. entspricht einem stark überspizten Szenarium. Im Feld werden deutlich geringere Unterschiede in den relativen Luftfeuchten vorherrschen. Die Praxis hat gezeigt, dass die im Laborversuch erzielten Messwertanzeigen wie folgt interpretiert werden können (1 ppb = 1 nmol Ozon pro Mol Nullluft):

0 – 20 ppb	keine Querempfindlichkeit
20 – 60 ppb	schwache Querempfindlichkeit

60 – 120 ppb
ab 120 ppb

starke Querempfindlichkeit
massive Querempfindlichkeit

2.2 Möglicher Grund der Querempfindlichkeit: Zellenfenster

Nach langem Gebrauch ist die mit Messgas beaufschlagte Seite des lampenseitigen Fensters (evt. die Glasoberfläche des Detektors) mit netzartigen Erosionsflecken versehen. Diese Flecken verändern offenbar beim **Auf- und Abbau von Feuchtigkeitsfilmen** die optischen Eigenschaften der Messzelle. Ein derartiger Vorgang wurde übrigens bereits in [3] beschrieben, jedoch nicht detailliert erklärt.

Betroffene Instrumentenbesitzer und Servicestellen sind aufgefordert, das Gerät sorgfältig auf die beschriebenen Erosionsflecken auf den Abschlussfenstern der Zelle zu prüfen und allenfalls neue Komponenten einzusetzen oder einsetzen zu lassen, verbunden mit einer sorgfältigen Reinigung der Messzelle.

2.3 Möglicher Grund der Querempfindlichkeit: UV-Lampen

Die Vermutung liegt nahe, dass sich das Spektrum der Lampen durch den intensiven Gebrauch verschiebt oder verbreitert:

- Neue Lampen erzeugen keine Querempfindlichkeit auf Wasserdampf.
- Ältere Lampen (Lebensdauer 1 bis 3 Jahre) können eine Querempfindlichkeit auf Wasserdampf bewirken. Dieser Effekt ist nur sichtbar, wenn Messgas und Nullgas verschiedene Feuchtigkeiten haben.
- Ob sich dieser Effekt nur auf Lampen eines Herstellers bezieht oder generell bei allen UV-Lampen auftritt, konnte noch nicht festgestellt werden. Tatsächlich sind bei dem betreffenden Hersteller verschiedene (oder alle?) Chargen betroffen.

3 Ozonmesskette

Unsere Erfahrungen beziehen sich auf die Kalibrierung der Transfornormale mit unserem Normal, dem Standard Referenz Photometer. Bei der Weitergabe im Feld können noch weitere Einflussgrößen dazukommen. Daher ist diese Aufzählung nicht abschliessend.

3.1 Zu Beachten

Partikelfilter	Partikel können den Ozonanteil vermindern, aber auch UV-Licht absorbieren. Daher sind Verschmutzungen zu vermeiden und Partikelfilter, besonders vor Justierungen, unbedingt zu wechseln. METAS kalibriert die Ozonkalibratoren ohne Teflonfilter, damit nicht der Zustand des Filters in die Kalibrierung einfließt.
Filtergehäuse	Das Filtergehäuse besteht idealerweise aus Teflon.
Analog – Digital	Der Analogausgang kann separat justiert werden. Aus diesem Grund kalibriert METAS den digitalen Teil, d.h. das Display und somit auch die digitalen Daten über RS232-Schnittstelle. Der Benutzer ist verantwortlich, wenn er den analogen Ausgang verwendet, ihn auch entsprechend zu justieren.
Ozongenerator	Das mittels UV-Lampe generierte Ozon kann eine erhöhte Temperatur im Manifold aufweisen. Daher ist sicherzustellen, dass sowohl das Transfornormal, wie das zu justierende Gerät die Temperatur korrekt und rasch genug korrigieren oder das in den Messzellen analysierte Ozon die gleiche Temperatur aufweist.
Konditionierung	Ozon ist sehr reaktiv. Sogar Teflonleitungen müssen mit grosser Ozonkonzentration über längere Zeit begast werden, um die Oberfläche zu sättigen. Ein kurzer Messunterbruch genügt, um Gerät und Leitungen wieder neu konditionieren zu müssen.
Stabilisationszeiten	Nach dem Einschalten ist der Detektorlampe und den thermischen Bedingungen im Gerät genügend Zeit zu lassen, sich zu stabilisieren. Die ersten Anzeigen im Display bedeuten noch lange nicht, dass das

	Gerät stabil ist. Als Empfehlung kann gelten: Ist das Gerät unmittelbar vor dem Einschalten einem Temperaturwechsel von > 10°C unterworfen, muss mit einer Stabilisierungszeit von ca. 3 Std. gerechnet werden. Ansonsten genügt in der Regel 1 Std.
Qualität der Null-Luftquelle	Neben den vielen Varianten werden Null-Lufteinheiten mit und ohne Feuchtigkeitstrocknung eingesetzt. Wichtig ist ein abschliessendes Feinfilter mit 0.5 Mikrometern Porenweite
Kalibriert ≠ Justiert	Kalibrieren = Feststellen der Abweichung zum Normal Justieren = Einstellen des Wertes auf denjenigen des Normals Eichen = Amtliche Prüfung und Bestätigung, dass ein Messmittel den gesetzlichen Vorschriften entspricht. Die im Kalibrierzertifikat angegebenen Korrekturen sind anzuwenden. Dies gilt auch für die Temperatur- und Druckkalibrierungen, wenn das Gerät bei anderen Umgebungsbedingungen als bei der Kalibrierung eingesetzt wird.
Justierung ist eine Punktjustierung	Bei der Justierung wird ein zum Zeitpunkt aktueller Wert übernommen. Es kann sich auch um eine Signalspitze des Signalrauschens handeln. Daher ist eine Justierung zu überprüfen und bei Bedarf zu wiederholen.

3.2 Zu Vermeiden

Mischung von 2 Null-Luftquellen	Wird ein Gerät kalibriert / justiert, das gemäss 1.3 seinen Nullpunkt aus der Null-Luft und nicht aus dem Messgas generiert, ist Vorsicht geboten! Es besteht die Gefahr, dass man 2 verschiedene Null-Luftquellen miteinander vergleicht! Die Geräte sind so einzurichten, dass beide Geräte nur von einer Null-Luftquelle gespiesen werden.
Druckdifferenzen	Bei der Kalibrierung / Justierung von Geräten, die den Nullpunkt aus der Null-Luft und nicht aus dem Messgas generieren, sind Druckdifferenzen zwischen Nullgasleitung und Ozonleitung zu vermeiden. Im Idealfall Leitungen ab dem Ozon-Manifold mit gleichem Innendurchmesser und gleicher Länge einsetzen.
Temperaturdriften	Wird ein Kalibrator in andere Umgebungsbedingungen (Klimaraum, Messwagen) gebracht, muss mit Temperaturdriften während ca. 3 Stunden gerechnet werden. Daher werden im METAS die Kalibratoren über Nacht in der thermostatisierten Messkabine laufen gelassen und konditioniert. Der Einfluss von Temperaturdriften auf die Messwerte kann deshalb nicht beziffert werden.
Einpunktkalibrierte Temperatur- und Drucksensoren	Da die Geräte oft bei anderen thermischen Bedingungen als bei der Kalibrierung im METAS eingesetzt werden, ist eine ausreichend genaue Temperaturanzeige wichtig. Diese kann oft nur mit 2-Punkt Justierungen erreicht werden. Das Gleiche gilt für den Drucksensor.

4 Literatur

- 1 Metas-Bericht 99.230.347, „Wasserdampf kann als Störfaktor je nach Zustand der Messgeräte die Ozonmessungen beeinflussen“ von D. Schwaller (www.metas.ch/ozone)
- 2 Metas-Bericht 2007_230_608, „Rückhalteeffizienz von Null-Lufteinheiten“ von D. Schwaller, H.-P. Haerri

- 3 C.P. Meyer, C.M. Elsworth, I.E. Galbally: "Water vapor interference in the measurement of ozone in ambient air by ultraviolet absorption"
Rev. Sci. Instrum. 62 (1), january 1991, pp. 223.